Über

Absinthiin, den Bitterstoff der Wermutpflanze (Artemisia absinthium).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen.

Vorgelegt

von

Oscar Senger.

1892

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0136

Die bekannte Wermut- oder Absinthpflanze, Artemisia absinthium (L), welche zur Familie der Compositae gehört, die in fast ganz Europa, namentlich in Gebirgsgegenden wild wachsend, sowie auch angebaut in Gärten vorkommt, ist in allen ihren weichen Teilen von stark bitterem Geschmack. In frühester Zeit bereits als Gesundheit bringend geschätzt, wird berichtet, dafs das *ἀψίνθιον* schon durch die Ärzte Hippokrates und Dioskorides als Arzneimittel in Anwendung kam. Zur Zeit sind die Blätter und Blüthen, resp. pharmaceutische Präparate davon, in den meisten Ländern Europas officinell und sowohl intern, vornehmlich als Stomachicum, wie extern zu Fomentationen, Clysmen etc. in therapeutischem Gebrauch.

Die Pflanze enthält zwei spezifische Bestandteile, ein ätherisches Öl von grüner Farbe, dem nach neueren Untersuchungen, die bei dem in Frankreich üblichen Absinthgenufs häufig auftretenden toxischen Wirkungen zugeschrieben werden, und welches in chemischer Beziehung im allgemeinen gleich anderen sogenannten Terpenen als hydriertes Benzol-Kohlenwasserstoffderivat zu betrachten ist; ferner einen Bitterstoff, Absinthiin genannt, das tonische Prinzip im therapeutischen Sinne, von bisher nicht genau festgestelltem chemischem Charakter.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger unternahm ich es, die chemische Natur dieses Bitterstoffes aufzuklären, über seine Reindarstellung, Eigenschaften und Beziehungen zu arbeiten, insbesondere eine möglichst einfache zweckentsprechende Methode zu ermitteln, nach welcher der Bitterstoff so rein zu erhalten wäre, wie derselbe den natürlichen Bestandteil der Pflanze bildet.

Es haben sich früher mit der Abscheidung und Charakteristik des Absinthiins beschäftigt: Leonardi, Caventou, Mein, Righini, Luck und Kromayer.

Leonardi[1]) behandelte wässeriges Wermutextract mit Alkohol von 36 ° B. bis dieser sich nicht mehr färbte, zog den Alkohol ab, vermischte das Übriggebliebene mit Wasser, wodurch sich ein harziger Niederschlag absonderte, welcher mit warmem Wasser ausgewaschen wurde, bis dieses geschmacklos ablief.

Die wässerige Lösung versetzte er so lange mit saurer schwefelsaurer Alaunerde bis der entstehende Niederschlag sich gelb färbte Das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, lieferte beim Verdunsten desselben ein sehr bitteres, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol lösliches Extrakt. Durch die mannigfaltigsten Versuche gelang es ihm nicht hieraus weder ein Alkaloid zu erhalten, noch den Bitterstoff völlig zu isolieren.

Caventou[2]) fand, dafs ein wässeriger Wermutauszug durch essigsaures Blei unter Bildung eines starken Niederschlages gänzlich entfärbt wurde und das Filtrat die Bitterkeit behielt; auch dafs der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt ein nichtbitteres Produkt abschied. Das durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreite Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Äther-Alkohol ausgezogen; er erhielt hieraus eine braune, brüchige und sehr bittere Substanz, welche er für das bittere Prinzip hielt.

Mein[3]) konzentrierte die durch viermaliges Ausziehen eines Quantums Wermutkrautes erhaltenen wässerigen Auszüge im Wasserbade zur Extractdicke, zog mit Weingeist aus, vermischte den Auszug mit Wasser, trennte das ausgeschiedene Harz, dampfte das Filtrat ein, löste wieder in Alkohol, vermischte die Lösung mit Äther, verdunstete und nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf, wobei das Absinthiin hinterblieb. Zur weiteren Reinigung löste er dasselbe in der vierfachen Menge Weingeist, versetzte mit Wasser, trennte das gefällte Harz und wiederholte diese Operation bis die vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Eisenchlorid sich nicht mehr grün färbte, sondern nur bräunlich gelb. Das so erhaltene Absinthiin war von brauner Farbe und spröder harziger Beschaffenheit. Gegen Lakmus reagierte es sauer. Mein machte ferner Versuche das Absinthiin krystallisiert zu erhalten. Zu dem Zweck löste er dasselbe in Weingeist von 80 Proz., gofs die Lösung in Weingeist von 30 Proz., filtrierte nach 24 Stunden vom entstandenen Niederschlage ab, fällte das Filtrat mit Bleiessig, fügte Wasser hinzu, dampfte auf dem Wasserbade ein bis zur Entfernung des Weingeistes, filtrierte nach dem Erkalten, befreite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei und liefs bei 50 ° R. langsam verdunsten. Er erhielt

[1]) Brandes Archiv, Bd. 28, p. 211.
[2]) Brandes Archiv, Bd. 29, p. 167.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 8, p. 61.

eine sehr geringe Menge undeutlich erkennbarer Krystalle. Mein nahm ferner wahr, dafs eine Lösung des Absinthiins durch Galläpfelaufgufs gefällt wird.

Righini[4]) dampfte den wässerigen Auszug des Wermutkrautes mit Kohle ein und entzog dieser den Bitterstoff durch Auskochen mit Weingeist; mit dem dann schliefslich erhaltenen Absinthiin untersuchte derselbe auch die Wirkung auf den tierischen Organismus, wobei er zu dem Resultat gelangte, dafs diesem Bitterstoff keineswegs toxische Eigenschaften zukämen, derselbe vielmehr als ein tonisches Amarum anzusehen wäre.

Luck[5] zog das Wermutkraut mit 80 Proz. Weingeist aus, konzentrierte bis zur Syrupkonsistenz, brachte den Rückstand in eine verschliefsbare Flasche und schüttelte stark mit Äther. Nach der Abscheidung des gelbbraun gefärbten Äthers wurde das Ausschütteln so oft wiederholt, bis der verwendete Äther nicht mehr bitter schmeckte Nach Abdestillieren des Äthers erhielt er ein schwarzbraunes sauer reagierendes Harz neben Bitterstoff. Durch behandeln mit Wasser, versetzt mit einigen Tropfen flüfsigen Ammoniaks, entfernte er das dunkle Harz vom zurückbleibenden Absinthiin; er beobachtete dabei, dafs ein Ammoniaküberschufs auch das Absinthiin löste und daher zu vermeiden war. Das mit Ammoniak behandelte Absinthiin wurde nun mit verdünnter Salzsäure digeriert, mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und so lange Bleiacetatlösung hinzugesetzt, als noch eine Trübung erfolgte, worauf vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreit wurde. Durch Verdunstenlassen der filtrierten weingeistigen Lösung hinterblieb das Absinthiin in gelben harzigen Tropfen von saurer Reaktion. Er trocknete im luftleeren Raume über Schwefelsäure und stellte nach den Resultaten seiner Elementaranalyse für das Absinthiin die Formel $C_{16}H_{10}O_4 + HO$ auf

Kromayer[6]) unternahm zur Isolierung des Absinthiins die folgenden drei Versuche:

a) 5 Pfund Wermutkraut wurden zweimal mit heifsem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade konzentriert und mit frisch geglühter Tierkohle behandelt Nach gehörigem Auswaschen der Kohle mit kaltem Wasser wurde mit Alkohol ausgekocht. Der braun gefärbte und höchst bitter schmeckende Alkohol-Auszug hinterliefs nach Abdestillieren des Weingeistes eine braune balsamharzige Masse von intensiv bitterem Geschmack. Diese wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser gemischt und mit basischem

[4]) Journ. chim.-med. Vol. 19, p. 383.
[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, p. 87.
[6]) Archiv d. Pharm. II R. 108, p. 129.

Bleiacetat gefällt. Das vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat schied beim Verdunsten bräunlichgelbe balsamartige Tropfen aus, die später zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrten. Diese unterwarf Kromayer einer weiteren Reinigung, indem er mit Alkohol löste, bis zur beginnenden Trübung Wasser und darnach reine Gerbsäurelösung (Tanninlösung) zusetzte. Der entstandene Niederschlag von gerbsaurem Absinthiin wurde wiederholt mit kaltem Wasser und kaltem schwachen Weingeist gewaschen, darauf in starkem Weingeist gelöst, die Lösung mit reinem geschlämmten Bleioxyd vermischt und nach Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade eingedunstet. Der trockne Rückstand mit Weingeist ausgekocht, ergab ein farbloses Filtrat, welches frei von Blei und Gerbsäure war; dieses der Verdunstung überlassen, lieferte das Absinthiin als gelbliche, getrocknet pulverige Masse.

b) Ein gleiches Quantum trocknen Wermutkrautes, wie beim ersten Versuch wurde mit heifsem Wasser ausgezogen, der etwas konzentrierte Auszug sofort mit einem ebenfalls konzentrierten Galläpfelaufgufs gefällt, der reichlich entstandene Niederschlag auf Leinen gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit fein geschlämmtem Bleioxyd gemengt und im Wasserbade eingetrocknet. Durch Auskochen der nun trocknen Masse mit Alkohol, erhielt er aus diesem eine braune Substanz, welche er wiederum in Alkohol löste und mit Tierkohle behandelte. Aus der heifs filtrierten Lösung erhielt er nach Entfernung des Alkohols das Absinthiin wie früher als bräunlich ölige Tropfen, welche sich beim Trocknen in eine körnig krystallinische spröde Masse verwandelten. Zu Pulver zerrieben und in Äther gelöst, erhielt er aus der filtrierten ätherischen Lösung ein schwach gelb gefärbtes Präparat, welches zu weifsem Pulver zerrieben werden konnte und das Kromayer als reines Absinthiin betrachtet.

c) Beim dritten Versuch wurden 8 Pfund frisches Wermutkraut zerquetscht, der ausgeprefste Saft mit wenig Weingeist versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; eine hierdurch sich abscheidende Substanz entfernt und die klare braun gefärbte Flüssigkeit mit Galläpfelaufgufs gefällt. Der noch feuchte mit Wasser gewaschene Niederschlag sodann mit feingeschlämmtem Bleioxyd auf dem Wasserbade eingetrocknet, zerrieben, mit Alkohol ausgekocht, von der filtrierten Abkochung der Alkohol abdestilliert und der syrupartige Rückstand mit Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde mit basischem Bleiacetat gefällt, vom entstandenen gelbgrünen Niederschlag abfiltriert und das gelblich gefärbte Filtrat durch

Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Die heifs vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit war farblos und schied beim Verdunsten öliges Absinthiin aus, welches später erstarrte und mit dem aus trocknem Kraut hergestellten in seinen Eigenschaften übereinstimmte. Kromayer berechnet nach seinen bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten für das Absinthiin die Formel $C_{40}H_{28}O_8 + HO$.

Er untersuchte ferner das von ihm hergestellte gerbsaure Absinthiin.

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten des reinen Absinthiins beschreibt Kromayer ausführlich und sei davon nur das Folgende als besonders charakteristisch erwähnt:

Das Absinthiin bleibt beim Verdunsten aus ätherischer Lösung als durchsichtige, beinahe farblose Masse zurück, welche nach dem Austrocknen sich zu einem farblosen, luftbeständigen Pulver zerreiben läfst; es ist absolut neutral und schmeckt intensiv bitter. In kaltem Wasser beinahe unlöslich, wird es von heifsem in geringer Menge gelöst; Alkohol und Äther lösen es leicht. Zwischen 120 und 125° schmilzt das Absinthiin; mit Natronkalk geglüht entwickelt es kein Ammoniak. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure scheidet es ein braunes Harz ab, während die Flüssigkeit alkalische Kupferoxydlösung nicht reduziert, Zucker also nicht gebildet wird. Von Metallsalzen wird es nicht gefällt; ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert; Kromayer glaubt hiernach, dafs das Absinthiin ein aldehydartiger Körper, jedoch kein Glycosid sei.

Wie man aus den früheren Arbeiten ersieht, ist der Bitterstoff in Wasser sowohl, wie auch in Alkohol und Äther löslich; die angeführten Methoden verwenden als Ausgangsmaterial ausschliefslich wässerige und alkoholische Extrakte, wogegen ein ätherisches Extrakt bisher zur Gewinnung des Absinthiins nicht benutzt worden ist. Ich betrachtete es daher zunächst als meine Aufgabe, den Bitterstoff sowohl aus wässerigem, als auch aus alkoholischem und schliefslich aus ätherischem Extrakte zu isolieren, um aus einer vergleichenden Prüfung der Resultate die beste Darstellungsmethode zu erzielen.

Die Ausführung der von mir befolgten Methoden zur Isolierung des Absinthiins war folgende:

I. Der wässerige Auszug.

300 g des fein zerschnittenen Wermutkrautes wurden zunächst mit kaltem Wasser maceriert, dann mehrere Male mit Wasser infundiert, abgeprefst und die vereinigten Auszüge nach dem Absetzenlassen

coliert; darauf mit gereinigtem groben Sand auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die Masse in einem Apparat nach Art des Soxhlet'schen mit heifsem Äther extrahiert. Von der dunkel gefärbten ätherischen Lösung hinterblieb nach dem Entfernen des Äthers eine braune, harzartige Masse von stark bitterem Geschmack.

Dieses Absinthiin, welches durch die vorhergegangene Prozedur des Eintrocknens jedenfalls durch Oxydation stark gelitten haben mufste, was durch die folgenden Versuche Bestätigung fand, wurde als zur weiteren Reinigung für nicht geeignet gehalten und deshalb zu anderen Versuchen geschritten.

II. Der alkoholische Auszug.

1 kg fein zerschnittenes Wermutkraut wurde zweimal mit der nötigen Menge Alkohol ausgekocht, nach dem Auspressen filtriert, die vom reichlich gelösten Chlorophyll dunkelgrün gefärbten Filtrate vereinigt und durch Abdestillieren des Alkohols konzentriert.

Zur Entfernung der aufserdem in Lösung befindlichen Harz-Fett-Gerbstoffe wurde dieses Extrakt in verschiedenen Teilen nach folgenden Versuchen verarbeitet:

a) Ein Teil davon wurde mit gereinigter frisch geglühter Tierkohle auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, sodann im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die fast farblose ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten des Äthers eine dicke, zähe Substanz von farblosem Aussehen und verhältnismäfsig wenig bitterem Geschmack; es war augenscheinlich durch das vorhergegangene Eintrocknen, wobei der in Lösung befindliche Bitterstoff längere Zeit in Verbindung mit Kohle in der Wärme oxydierenden Einflüssen ausgesetzt gewesen, eine weitgehende Zersetzung eingetreten. Ein besseres Resultat ergaben die nächsten Versuche.

b) Eine andere Portion des konzentrierten alkoholischen Extraktes wurde während 2 Stunden auf dem Wasserbade mit feingeschlämmtem Bleioxyd unter Zusatz von grobkörnigem, ausgewaschenem Sand digeriert; hierdurch war jedoch nur eine sehr unvollkommene Fällung resp. Reinigung erzielt worden, weshalb abfiltriert und die Reinigung mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewählt wurde. Nachdem das Filtrat

durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und auf ein geringes Volumen konzentriert war, hinterblieb aus der mit Äther aufgenommenen und filtrierten Lösung ein wenig braun gefärbtes, harzartiges Absinthiin von stark bitterem Geschmack.

c) Zu sehr guten Resultaten führte die Fällung mit basischem Bleiacetat oder besser noch mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in dem heifsen konzentrierten alkoholischen Auszuge. Das überschüssige Blei wurde wie früher mit Schwefelwasserstoff entfernt und das dann konzentrierte, eben noch flüssige Filtrat mit Äther aufgenommen. Nach dem vorsichtigen Verdunsten dieser nur sehr wenig gefärbten ätherischen Lösung hinterblieb das Absinthiin als gelbe, glasige Masse von intensiver Bitterkeit; dasselbe wurde im Exsiccator über Schwefelsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre aufbewahrt, um zu Vorproben bezüglich seines chemischen Verhaltens und zu Vergleichen bezüglich seiner Identität mit dem aus ätherischem Extrakt gewonnenen Absinthiin zur Verwendung zu kommen.

III. Der ätherische Auszug.

In einem gröfseren Extraktionsapparat wurden etwa 4 kg fein geschnittenes Wermutkraut mit der nötigen Menge siedenden Äthers bis zur vollständigen Entbitterung extrahiert; die gesammelten Auszüge durch Abdestillieren bis zur dünnen Syrupconsistenz konzentriert und von den nach einiger Zeit sich abscheidenden fett- und harzartigen Körpern die darüberstehende klare Lösung durch Decantieren getrennt. Aus diesem also hergestellten ätherischen Extrakt war es möglich, den Bitterstoff auf eine Weise zu gewinnen, welche denselben vor der Einwirkung von Regentien insofern bewahrte, als nur ganz wenige und zwar völlig indifferente Stoffe die Abscheidung vermittelten. Zu dem Zweck wurde die immerhin nicht unbedeutende Löslichkeit des Wermutbitters in kaltem Wasser benutzt. Diese mufste um so gröfser ausfallen, je feiner verteilt dieser Stoff mit dem Lösungsmittel in Berührung kam, in diesem Falle in ätherischer Lösung. Hierzu diente ein gröfserer geräumiger Scheidetrichter, in welchem ein Quantum des Extraktes mit der gröfstmöglichen Menge Wasser tüchtig durchgeschüttelt und dieses mit immer neuen Mengen Wasser so oft wiederholt wurde, bis der gröfste Teil des Bitter-

stoffes entzogen war. Die vereinigten wässerigen Ausschüttelungen wurden mit etwas frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Aluminiumhydroxyd vermischt und sofort filtriert. Nach Entfernung des mitgelösten Äthers mufs das wasserklare Filltrat als eine rein wässerige Lösung von Absinthiin betrachtet werden; von vollkommen neutraler Beschaffenheit entstand weder mit Eisenchlorid noch mit neutralem oder basischem Bleiacetat eine Trübung; ebensowenig reagirte Silbernitrat; hieraus geht zugleich hervor, dafs das Absinthiin selbst gegen Metallsalze nicht reaktionsfähig ist. Die Gewinnung aus der wässerigen Lösung konnte auf drei verschiedenen Wegen erzielt werden; entweder direkt im Vakuum-Apparat, oder durch Sättigen eines Quantums reiner gekörnter Tierkohle mit der Lösung und nachherigem Entziehen des absorbierten Bitterstoffes aus der Kohle mittelst Alkohol, oder durch Wiederausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, was insofern geeignet erschien, als die Lösung bereits mit Äther gesättigt war und dieser immer wieder durch Abdestillieren zurückerhalten werden konnte.

Es ist einleuchtend, dafs nach der letzteren Art unbedingt ein vollkommen reines Absinthiin zu erhalten ist, da hiernach dasselbe nur mit den beiden ganz indifferenten Stoffen Äther und Wasser kurze Zeit in Berührung kommt, abgesehen von der geringen Menge indifferenten Aluminiumhydroxyds, dessen Anwendung jedoch nicht unumgänglich notwendig ist, da ein blofses Filtrieren der wässerigen Ausschüttelung bei nötiger Sorgfalt im Arbeiten event. allein genügt.

Zur Entscheidung der Frage, welche der drei Arten der Abscheidung die zweckmäfsigste wäre und die besten Resultate liefere, wurde eine gröfsere Menge ätherisches Extrakt in Arbeit genommen. Die Herstellung eines solchen aus ca. 20 kg Wermutkraut neuester Ernte war von der Firma E. Merck in Darmstadt freundlichst ausgeführt worden.

Die Ausschüttelung wurde in mehreren geräumigen Scheidetrichtern nach und nach unternommen und sobald etwa 10 bis 15 Liter gesammelt waren, hieraus das Absinthiin abgeschieden. Die direkte Gewinnung aus dem Vakuum-Apparat erwies sich in der Folge als nicht sehr geeignet zur Ausscheidung eines farblosen, nicht oxidierten Bitterstoffes, da hierbei die längere Einwirkung der, wenn auch verdünnten Luft in Verbindung mit der Wärme ungünstig wirkte. Ebenso erwies es sich durch

verschiedentlich angestellte Versuche, dafs die Methode der Absorbierung durch gekörnte Tierkohle und darauffolgender Entziehung des Bitterstoffes mittelst heifsen Alkohols, beim Absinthiin wenigstens, nicht zu empfehlen ist, da auf diese Weise niemals gleichmäfsige Produkte erzielt werden konnten. Die verhältnismäfsig grofsen Volumina wässeriger Lösung machten diese Methode sehr unbequem; deshalb wurde u. a. der Versuch gemacht, ein gröfseres Quantum grobkörniger Tierkohle, welche durch Auskochen mit Salzsäure, Auswaschen und Glühen zu diesem Zweck noch besonders gereinigt wurde, durch wiederholtes Kochen mit immer neuen Mengen wässeriger Ausschüttelung vollständig mit dem Bitterstoff zu sättigen; nachdem die nichts mehr aufnehmende Kohle dann schnell zwischen Fliefspapier getrocknet und darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, hinterblieb jedoch in der Regel ein vom eigentlichen Absinthiin ganz verschiedenes Präparat, nämlich eine farblose, dicke und zähe Masse von nicht sehr intensiver Bitterkeit, ähnlich wie solche bereits früher bei dem Versuch der Gewinnung aus dem mit Kohle eingetrockneten alkoholischen Extrakt erhalten wurde. Sonach blieb, um ein tadelloses Präparat zu erhalten, nur die Methode übrig, der wässerigen Lösung durch Wiederausschütteln mit Äther das Absinthiin zu entziehen, und wurde daher die ganze Menge des vorhandenen Extraktes demgemäfs verarbeitet.

Das auf diese Weise hergestellte Absinthiin, über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmospähre getrocknet, ist eine glasige, spröde, amorphe Substanz, von schwach gelblichem Aussehen; nach dem Austrocknen ist es dem oxydierenden Einflufs der atmosphärischen Luft weniger zugänglich; zerrieben bildet es ein weifses Pulver von geringem spezifischem Gewicht, welches bei 65 ^{0} C. zu einer dunkelgelben Masse schmilzt; beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es schliefslich unter Ausstofsen aromatischer Dämpfe vollständig. In siedendem Wasser ist das Absinthiin weniger löslich als in kaltem, indem es sich in ersterem zu einem unlöslichen dunkelbraunen Körper zusammenballt.

Das Absinthiin ist stickstofffrei und nicht krystallisationsfähig, wie die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuche bewiesen.

Die Reagentien zum Nachweis der Alkaloide waren bei den wässerigen Lösungen des Absinthiins ohne jede Wirkung.

Die Elementaranalyse, von dem über Schwefelsäure getrockneten Präparat unternommen, gab folgende prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	67,83	67,85	67,84
H	7,82	7,84	7,83
O	24,35	24,31	24,33

Aus diesen Daten leitet sich die empirische Formel $C_{15}H_{20}O_4$ ab.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Absinthiins eine verdünnte Mineralsäure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, so tritt sofort eine Trübung der zuvor klaren Flüssigkeit ein; dieselbe nimmt beim Erhitzen zu, es findet eine flockige Ausscheidung bei gleichzeitigem Auftreten eines schwachen, fruchtätherartigen Geruches statt. Die filtrierte Flüssigkeit erwies sich stark reduzierend gegen ammoniakalische Silberlösung, basische Wismutnitratlösung, alkalische Kupferoxydlösung, resp. Fehling'sche Lösung.

Um zu entscheiden, welche Produkte das Absinthiin bei der Einwirkung von Mineralsäuren liefere, wurde dasselbe in wässeriger Lösung mit 4 Proz. Schwefelsäure zugleich im Kohlensäure- und Wasserdampfstrom erhitzt, teils um eine mögliche Oxydation des Spaltungskörpers zu verhüten, teils um die entstehenden flüchtigen Produkte zu gewinnen.

Nachdem im ganzen etwa 30 g des Bitterstoffes auf die angedeutete Weise behandelt waren, wurde der aus der wässerigen Lösung abgeschiedene feste Körper von dunkelbrauner Farbe auf Thontellern getrocknet und vorläufig zurückgestellt, dagegen der in die Vorlage mit den Wasserdämpfen übergegangene flüchtige Bestandteil durch Ausschütteln mit Äther aus dem Destillate aufgenommen.

Zur näheren Charakterisierung des in der Lösung vorhandenen reduzierenden Körpers, jedenfalls einem Gliede der Traubenzuckergruppe, wurde folgendermafsen verfahren. Die kurze Zeit mit einer geringen Menge gereinigter, frisch geglühter Tierkohle in der Wärme behandelte Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, mit absolutem Alkohol (auch mit Methylalkohol) ausgekocht und heifs filtriert. Auf Zusatz von Äther schied sich aus dem Filtrate reichlich ein sehr zartes, weifses Pulv e ab, welches weder aus absolutem Alkohol, noch aus Methylalkohol krystallinisch erhalten werden konnte.

Der auf diese Weise gewonnene weiſse Körper zeigte ausgesprochene Reaktionen der Zuckergruppe, die Reduktion des basischen salpetersauren Wismutes, sowie der Fehling'schen Lösung, eine intensiv braune Färbung beim Erhitzen, der alkoholischen Gährung in wässeriger Lösung mittelst Preſshefe.

Beim Vermischen der etwa einprozentigen Lösung mit 2 Teilen Phenylhydrazin, 2 Teilen 50prozentiger Essigsäure und ca. 20 Teilen Wasser trat sogleich eine gelbe flockige Trübung ein, welche sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade stark verdichtete und schlieſslich einen braunen, kompakten Körper bildete.

Die nähere Bestimmung dieses Osazons durch Krystallisation aus Alkohol gelang erst nach vielen mühevollen Versuchen, da es nicht gleich gelang, einen konstanten Schmelzpunkt zu erhalten, bis derselbe zuletzt bei 206° gefunden wurde.

Nach diesem Verhalten muſs das in Wasser lösliche Spaltungsprodukt des Absinthiins als Traubenzucker angesehen werden.

Das bei der Zersetzung mit den Wasserdämpfen übergegangene flüchtige Produkt erwies sich bei der Untersuchung als ein ätherisches Öl von groſser Flüchtigkeit; dasselbe war im ganzen in so geringer Menge erhalten worden, daſs weitere Ergebnisse damit nicht erzielt werden konnten.

Der dritte bei der Spaltung abgeschiedene feste Körper zeigte im allgemeinen einen harzartigen Charakter, war in Alkohol leicht löslich, ebenso in sehr verdünnten Alkalien und konnte mit verdünnten Mineralsäuren hieraus wieder abgeschieden werden. Diese Eigenschaften wurden zu seiner Reinigung benutzt und derselbe schlieſslich aus alkoholischer Lösung durch Eingieſsen in viel Wasser wieder abgeschieden. Die Versuche, den Körper aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Die Elementaranalyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Körpers:

	I.	II.	Mittel
C	66,79	66,82	66,81
H	7,32	7,31	7,31
O	25,89	25,87	25,88

Diese Daten führen zu der empirischen Formel $C^{21}H^{26}O^{6}$.

Um weiteren Aufschluſs über den Charakter dieses Körpers zu erhalten wurde ein Quantum von etwa 20 g zwei Stunden lang mit

der nötigen Menge Acetylchlorid am Rückflufskühler erhitzt; es fand eine vollständige Lösung statt. Durch Eingiefsen in Wasser wurde eine goldbraune, feste, leicht zerreibliche Masse ausgeschieden und durch Auswaschen, Reinigen mit Alkohol und Trocknen bei 100° in reinem Zustande erhalten; vom Ausgangskörper unterschied sie sich durch sehr viel geringere Löslichkeit in Alkohol, die Lösung war stark dunkel gefärbt und aus derselben trotz mehrerer Versuche kein krystallisierter Körper zu erhalten, ebensowenig aus einer Lösung des Körpers in Eisessig. Um die Überzeugung zu haben, dafs die Acetylgruppe (C_2H_3O) als solche in den Körper übergegegangen war, wurde eine Probe mit etwas Arsentrioxyd und Natriumcarbonat erhitzt; es entwichen dabei die charakteristisch unangenehm riechenden Dämpfe von Kakodyloxyd. Die Bestimmung der acetylierten Hydroxylgruppen geschah durch Verseifen mit Kalilauge und Titrieren; da jedoch die Lösung zu dunkel gefärbt war, um ein direktes Titrieren zu gestatten und selbst die Tüpfelprobe nicht gut anzuwenden war, wurde in folgender Weise verfahren:

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt, zu jeder 1 g der Verbindung genommen, mit verdünnter Kalilauge verseift, von den hierbei abgeschiedenen Massen abfiltriert, das erhaltene Filtrat in einem Fraktionskälbchen mit vorgelegtem kleinen Kühler mittelst überschüssiger Phosphorsäure destilliert und das übergegangene Destillat in 10 cbcm. vorgelegter Normalkalilauge aufgefangen.

Es wurden beim Zurücktitrieren mit Normalsalzsäure verbraucht:

bei Bestimmung 1 = 7,7 cbcm. } Normal-HCl.
„ „ 2 = 7,5 „ }
Mittel = 7,6 cbcm.

Demnach sind 2,4 cbcm. Normalkali durch Essigsäure gebunden; diese entsprechen 0,103 g C_2H_3O = 10,3 Proz. Acetylrest.

Stellt nach den Resultaten der Elementaranalyse für den Körper die Formel $C_{21}H_{26}O_6$, und für die Acetylverbindung die Formel $C_{21}H_{25}O_5\ O(C_2H_3O)$ auf, so findet man, dafs der berechnete Gehalt an (C_2H_3O—) = 10,3 Proz. genau mit dem oben gefundenen übereinstimmt.

In welcher Form der übrige Teil des Sauerstoffs in dem fraglichen Körper vorhanden ist, entzog sich vorläufig der Untersuchung; dem ganzen chemischen Verhalten nach kann jedoch der Körper als Oxysäure betrachtet werden.

Die Einwirkung von Alkalihydroxyden, sowie Oxedations- und Reduktionsmitteln auf den in Wasser unlöslichen Spaltungskörper des Absinthiins führte zu folgenden Resultaten:

Die in einer Silberschale vorgenommene Kalischmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion behandelt und mit Äther ausgeschüttelt; die nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasser aufgenommene Masse gab mit Eisenchlorid eine intensive Phenolreaktion von violettblauer Färbung. Zur näheren Charakterisierung dieses Körpers wurde die oben erhaltene ätherische Lösung mit einer geringen Menge gereinigter, frisch geglühter Tierkohle kurze Zeit bis zur Entfärbung geschüttelt; es hinterblieb beim Verdunsten ein gegen die atmosphärische Luft sehr empfindlicher Körper, welcher sich sehr bald dunkelbraun färbte; die Bildung kleiner, farbloser Krystalle war deutlich zu bemerken. Auf Grund der zuerst erhaltenen Reaktion wurde auf Phloroglucin geschlossen und die folgende Probe gemacht: 0,1 Teile Vanillin, 10 Teile Alkohol, 10 Teile Wasser, 60 Teile konzentrierter Salzsäure mit dem Körper in wässeriger Lösung zusammengebracht, färbte dieselbe sofort hellrot, wonach die Anwesenheit von Phloroglucin anzunehmen ist. Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, Digallussäure, Salicin, Cumarin, Äsculetin, Phloridzin geben diese Reaktion mit Vanillin nicht.[1])

Die trockne Destillation (Reduktion) des Körpers mit Zinkstaub lieferte ein fluorescirendes Öl und ein mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme brennendes Gas (Methan).

Die Einwirkung von Kaliumdichronat und Schwefelsäure wurde in der Weise vorgenommen, dafs in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler 5 g des mit 10 g Kaliumdichromat fein zerriebenen Körpers, mit 50 g Wasser und allmählig mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter versetzt wurden. Das hierbei erhaltene Destillat reagierte stark sauer und liefs durch seinen eigentümlichen Geruch auf flüchtige Fettsäuren schliefsen. Zur Bestimmung, bezw. Trennung derselben, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Ein Teil des so erhaltenen Salzes auf Essigsäure geprüft, liefs dieselbe durch die Kakodylprobe, sowie durch die Eisenchloridprobe erkennen; der Nachweis von Ameisen-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1887, XXI, 260.

säure geschah durch die reduzierenden Eigenschaften gegen salpetersaures Silber; die Bestimmung der noch vorhandenen Fettsäuren durch fractionierte Krystallisation.

Die Natronsalze wurden zu letzterem Zwecke in kleinem Fraktionierkölbchen mit überschüssiger Phosphorsäure zerlegt, die freigewordenen Säuren vorsichtig überdestilliert und in einer Vorlage, die mit frisch gefälltem Baryumcarbonat beschickt war, aufgefangen Nach der Trennung vom unzersetzten Carbonat wurde das Filtrat vorsichtig konzentriert und der Krystallisation überlassen; die zuerst gebildeten Krystalle von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliefspapier getrocknet, und das Barytsalz der betreffenden Säure durch Überführung in das Sulfat bestimmt; 0,282 g lieferten 0,242 g Baryumsulfat entsprechend 0,133 g Ba oder 47,1 Proz., welche Zahl ziemlich genau mit dem Prozentgehalt an Ba des propionsauren Baryts, nämlich 48,4 Proz. übereinstimmt; demnach ist die fragliche Säure als Propionsäure anzusehen.

Bei der schliesslich unternommenen Oxydation des Körpers mit konzentrierter Salpetersäure entstanden in ausgiebigster Menge Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die Hauptresultate dieser Arbeit lassen sich in folgenden Schlussfolgerungen zusammenfassen:

1. Die Darstellung des reinen Absinthiins gelingt am besten aus ätherischem Auszuge durch Auschüttelung desselben mit Wasser die wässerige Lösung ist nötigenfalls mit Hilfe einer geringen Menge frisch gefällten Aluminiumhydrates, womit dieselbe kurze Zeit behandelt wird, zu reinigen; durch Wiederausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, Abdestillieren desselben und Trocknen über Schwefelsäure wird ein ziemlich beständiges Präparat gewonnen. Auch läfst sich die wässerige Ausschüttelung direkt im Vacuum eindampfen.

2. Das Absinthiin ist ein amorpher, zerrieben nur ganz schwach gelblich gefärbter Stoff von sehr intensiv bitterem Geschmack; es schmilzt bei 65° C., besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{15} H_{20} O_4$ und ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich.

3. Das Absinthiin ist ein Glycosid, da es bei Zersetzung durch verdünnte Säuren, (selbst schon beim Kochen mit Wasser) in Dextrose, in einen flüchtigen Bestandteil (ein ätherisches Öl?) und in

einen festen, harzartigen Spaltungskörper zerfällt, welcher der aromatischen Reihe angehört und sich chemisch wie eine Oxysäure verhält. Demselben darf die empirische Formel $C^{21} H^{26} O^{6}$ gegeben werden.

4. Bei der Einwikung von Alkalien auf den Spaltungskörper entsteht Phloroglucin.

5. Bei der Oxydation mit Kaliumdichronat und Schwefelsäure bilden sich flüchtige Fettsäuren und zwar vorwiegend Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,

Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 56.